



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:  
Masahiko Matsukawa et al.

Application No.: 10/743,386

Confirmation No.: N/A

Filed: December 23, 2003

Art Unit: N/A

For: CHEMICAL CONVERSION COATING  
AGENT AND SURFACE-TREATED METAL

Examiner: Not Yet Assigned

**CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

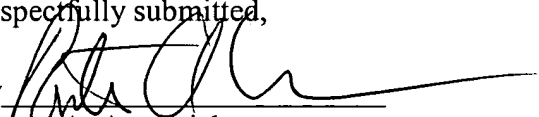
Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign applications filed in the following foreign countries on the dates indicated:

| <u>Country</u> | <u>Application No.</u> | <u>Date</u>       |
|----------------|------------------------|-------------------|
| Japan          | 2002-372769            | December 24, 2002 |
| Japan          | 2002-372770            | December 24, 2002 |
| Japan          | 2003-403692            | December 2, 2003  |

In support of this claim, a certified copy of each said original foreign application is filed herewith.

Dated: 3-23-07

Respectfully submitted,

By   
Burton A. Amernick

Registration No.: 24,852  
CONNOLLY BOVE LODGE & HUTZ LLP  
1990 M Street, N.W., Suite 800  
Washington, DC 20036-3425  
(202) 331-7111  
(202) 293-6229 (Fax)

Attorney for Applicant

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年 1 2 月 2 4 日  
Date of Application:

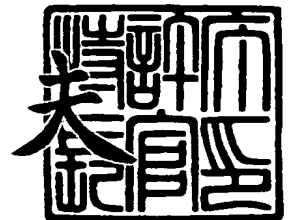
出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 3 7 2 7 6 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 3 7 2 7 6 9 ]

出 願 人            日 本 ペ イ ン ト 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年   1 月   7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 02-00193

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B05D 3/10

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 松川 真彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 牧野 一宏

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 島倉 俊明

【特許出願人】

【識別番号】 000230054

【氏名又は名称】 日本ペイント株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100120019

【弁理士】

【氏名又は名称】 八木 敏安

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0116684

【プルーフの要否】 要

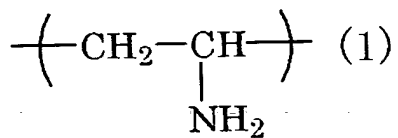
【書類名】 明細書

【発明の名称】 化成処理剤及び表面処理金属

【特許請求の範囲】

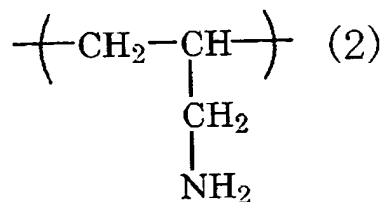
【請求項 1】 ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種、フッ素、並びに、可溶性樹脂からなる化成処理剤であって、前記可溶性樹脂は、少なくとも一部に下記式（1）；

【化 1】



及び／又は下記式（2）；

【化 2】



で表される構成単位を有し、

リン酸イオンを実質的に含有しないことを特徴とする化成処理剤。

【請求項 2】 可溶性樹脂は、ポリビニルアミン樹脂又はポリアリルアミン樹脂である請求項 1 記載の化成処理剤。

【請求項 3】 可溶性樹脂は、分子量が 500～500000 であり、化成処理剤中の前記可溶性樹脂の含有量は、5～5000 ppm である請求項 1 又は 2 記載の化成処理剤。

【請求項 4】 ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の含有量が、金属イオン濃度として 20～10000 ppm であり、pH が 2.0～6.5 である請求項 1、2 又は 3 記載の化成処理剤。

【請求項 5】 請求項 1、2、3 又は 4 記載の化成処理剤により形成された化成

皮膜を有することを特徴とする表面処理金属。

【請求項 6】 化成皮膜は、 $1 \sim 200 \text{ mg/m}^2$  のジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む請求項 5 記載の表面処理金属。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化成処理剤及び表面処理金属に関する。

【0002】

【従来の技術】

金属材料表面にカチオン電着塗装や粉体塗装を施す場合、通常、耐食性、塗膜密着性等の性質を向上させる目的で、化成処理が施されている。塗膜の密着性や耐食性をより向上させることができる観点から化成処理において用いられてきたクロメート処理は、近年、クロムの有害性が指摘されるようになっており、クロムを含まない化成処理剤の開発が必要とされてきた。このような化成処理としては、リン酸亜鉛による処理が広く行われている（例えば、特許文献 1 参照）。

【0003】

しかし、リン酸亜鉛系処理剤は、金属イオン及び酸濃度が高く非常に反応性の強い処理剤であるため、排水処理における経済性、作業性が良好でない。更に、リン酸亜鉛系処理剤による金属表面処理に伴って、水に不溶な塩類が生成して沈殿となって析出する。このような沈殿物は、一般にスラッジと呼ばれ、このようなスラッジを除去し、廃棄することによるコストの発生等が問題とされている。また、リン酸イオンは、富栄養化によって環境に対して負荷を与えるおそれがあるため、廃液の処理に際して労力を要し、使用しないことが好ましい。更に、リン酸亜鉛系処理剤による金属表面処理においては、表面調整を行うことが必要とされており、工程が長くなるという問題もある。

【0004】

このようなリン酸亜鉛化成処理剤又はクロメート化成処理剤以外の金属表面処理剤として、ジルコニウム化合物からなる金属表面処理剤が知られている（例えば

、特許文献2参照)。このようなジルコニウム化合物からなる金属表面処理剤は、スラッジの発生が抑制される点で上述したようなリン酸亜鉛化成処理剤に比べて優れた性質を有している。

#### 【0005】

しかし、ジルコニウム化合物からなる金属表面処理剤によって得られた化成処理皮膜は、カチオン電着塗装又は粉体塗装等により得られる塗膜との密着性が悪く、通常、このような塗装の前処理工程として行われることは少なかった。特に、このようなジルコニウム化合物からなる金属表面処理剤においては、リン酸イオン等の成分を併用することによって、密着性の向上や耐食性を改善することが行われている。しかし、リン酸イオンを併用した場合、上述したような富栄養化という問題が生じる。また、このような金属化成処理剤による処理を、塗装の前処理方法として使用することについての検討は一切なされていない。更に、このような金属化成処理剤によって鉄系基材を処理する場合、十分な塗膜の密着性や塗装後の耐食性が得られないという問題があった。

#### 【0006】

上述したような塗膜密着性の問題を改善したジルコニウム化合物含有金属表面処理剤として、リン酸イオンを含まず、ジルコニウム化合物、バナジウム、及び、樹脂からなる金属表面処理剤の開発もなされている(例えば、特許文献3参照)。しかし、このような金属表面処理剤は、バナジウムを含むため人体に対する有害性や廃液処理の問題等を生じる点で好ましくない。

#### 【0007】

更に、自動車車体や部品等の鉄、亜鉛、アルミニウム等の種々の金属素材からなる物品に対して一回の処理ですべての金属の表面処理を行わなければならない場合もあり、このような場合であっても問題なく化成処理を施すことができる化成処理剤の開発が望まれている。

#### 【0008】

##### 【特許文献1】

特開平10-204649号公報

##### 【特許文献2】

特開平 7-310189 号公報

【特許文献 3】

特開 2002-60699 号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記に鑑み、環境への負荷が少なく、かつ、鉄、亜鉛、アルミニウム等のすべての金属に対して良好な化成処理を行うことができる化成処理剤及び表面処理金属を提供することを目的とするものである。

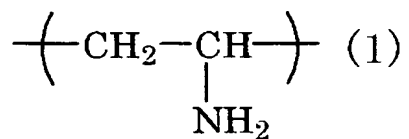
【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種、フッ素、並びに、可溶性樹脂からなる化成処理剤であって、上記可溶性樹脂は、少なくとも一部に下記式 (1) ;

【0011】

【化 3】

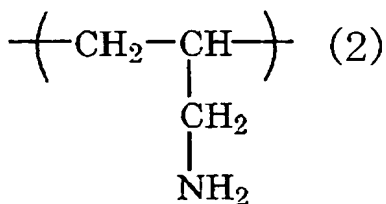


【0012】

及び/又は下記式 (2) ;

【0013】

【化 4】



【0014】



で表される構成単位を有する可溶性樹脂であり、リン酸イオンを実質的に含有しないことを特徴とする化成処理剤である。

**【0015】**

上記可溶性樹脂は、ポリビニルアミン樹脂又はポリアリルアミン樹脂であることが好ましい。

上記可溶性樹脂は、分子量が500～500000であり、上記化成処理剤中の上記可溶性樹脂の含有量は、5～5000ppmであることが好ましい。

上記化成処理剤は、上記ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の含有量が、金属イオン濃度として20～10000ppmであり、pHが2.0～6.5であることが好ましい。

**【0016】**

本発明は、上記化成処理剤により形成された化成皮膜を有することを特徴とする表面処理金属でもある。

上記化成皮膜は、1～200mg/m<sup>2</sup>のジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。

以下、本発明を詳細に説明する。

**【0017】**

本発明は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種、並びに、フッ素を含有し、クロムやバナジウム等の有害な重金属イオンやリン酸イオンを含有しない化成処理剤である。

**【0018】**

従来知られているジルコニウム含有化成処理剤によって金属表面を処理した場合、金属の種類によっては良好な処理皮膜を形成させることができないことがあった。特に、鉄系の基材に対して上記化成処理剤による処理を行った場合には、化成皮膜上に塗装を施した場合の塗膜と金属表面との密着性や塗装後耐食性が十分に得られないという問題があった。本発明は、特定の樹脂成分を含有する化成処理剤によって上記問題が改善されることを見出し、本発明を完成させたものである。

**【0019】**

上記化成処理剤に含まれるジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種は、化成皮膜形成成分であり、基材にジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む化成皮膜が形成されることにより、基材の耐食性や耐磨耗性を向上させ、更に、塗膜との密着性を高めることができる。

#### 【0020】

上記ジルコニウムの供給源としては特に限定されず、例えば、 $K_2ZrF_6$ 等のアルカリ金属フルオロジルコネート； $(NH_4)_2ZrF_6$ 等のフルオロジルコネート； $H_2ZrF_6$ 等のフルオロジルコネート酸等の可溶性フルオロジルコネート等；フッ化ジルコニウム；酸化ジルコニウム等を挙げることができる。

#### 【0021】

上記チタンの供給源としては特に限定されず、例えば、アルカリ金属フルオロチタネート、 $(NH_4)_2TiF_6$ 等のフルオロチタネート； $H_2TiF_6$ 等のフルオロチタネート酸等の可溶性フルオロジルコネート等；フッ化チタン；酸化チタン等を挙げることができる。

#### 【0022】

上記ハフニウムの供給源としては特に限定されず、例えば、 $H_2HfF_6$ 等のフルオロハフネート酸；フッ化ハフニウム等を挙げることができる。

上記ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の供給源としては、皮膜形成能が高いことから $ZrF_6^{2-}$ 、 $TiF_6^{2-}$ 、 $HfF_6^{2-}$ からなる群より選ばれる少なくとも一種を有する化合物が好ましい。

#### 【0023】

上記化成処理剤に含まれるジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の含有量は、金属イオン濃度として下限20ppm、上限10000ppmの範囲内であることが好ましい。上記下限未満であると得られる化成処理皮膜の性能が不十分であり、上記上限を超えると、それ以上の効果は望めず経済的に不利である。上記下限は50ppmがより好ましく、上記上限は1000ppmがより好ましい。

## 【0024】

上記化成処理剤に含まれるフッ素は、基材のエッチング剤としての役割を果たすものである。上記フッ素の供給源としては特に限定されず、例えば、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化ホウ素酸、フッ化水素アンモニウム、フッ化ナトリウム、フッ化水素ナトリウム等のフッ化物を挙げることができる。また、錯フッ化物としては、例えば、ヘキサフルオロケイ酸塩が挙げられ、その具体例としてケイフッ化水素酸、ケイフッ化水素酸亜鉛、ケイフッ化水素酸マンガン、ケイフッ化水素酸マグネシウム、ケイフッ化水素酸ニッケル、ケイフッ化水素酸鉄、ケイフッ化水素酸カルシウム等を挙げることができる。

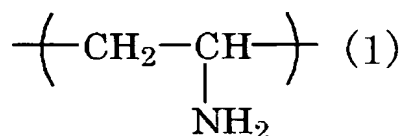
## 【0025】

本発明の化成処理剤に使用される可溶性樹脂は、少なくとも一部に下記式(1)

;

## 【0026】

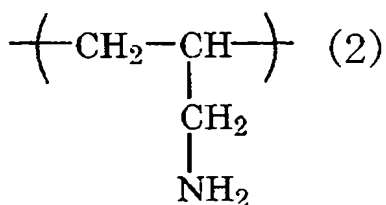
## 【化5】



及び/又は下記式(2) ;

## 【0027】

## 【化6】



## 【0028】

で表される構成単位を有する可溶性樹脂である。上記可溶性樹脂からなる化成皮膜は、上記可溶性樹脂に含まれるアミノ基の作用により、金属基材及び塗膜との

密着性が高くなる化成処理皮膜を形成することができると考えられる。上記可溶性樹脂の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法によって製造することができる。

#### 【0029】

上記可溶性樹脂は、上記一般式(1)で表される構成単位のみからなる重合体であるポリビニルアミン樹脂及び/又は上記一般式(2)で表される構成単位のみからなる重合体であるポリビニルアミン樹脂が特に好ましい。上記ポリビニルアミン樹脂及びポリアリルアミン樹脂は、特に、密着性を向上する効果に優れている点で好ましい。上記ポリビニルアミン樹脂としては特に限定されず、PVAM-0595B(三菱化学株式会社製)等の市販のポリビニルアミン樹脂を使用することができる。上記ポリアリルアミン樹脂としては特に限定されず、例えば、PAA-01、PAA-10C、PAA-H-10C、PAA-D11HCl(いずれも日東紡株式会社製)等の市販のポリアリルアミン樹脂を使用することができる。また、ポリビニルアミン樹脂とポリアリルアミン樹脂とを併用して使用するものであってもよい。

#### 【0030】

上記可溶性樹脂は、本発明の目的を損なわない範囲で、上記ポリビニルアミン樹脂及び/又はポリアリルアミン樹脂のアミノ基の一部をアセチル化する等の方法によって修飾したもの、アミノ基の一部又は全部が酸により中和されたもの、溶解性に影響を与えない範囲で架橋剤によって架橋したもの等も使用することができる。

#### 【0031】

上記可溶性樹脂は、樹脂100g当たり、下限0.01モル、上限2.3モルの範囲内のアミノ基を有することが好ましい。0.01モル未満であると、十分な効果が得られず好ましくない。2.3モルを超えると、目的とする効果が得られないおそれがある。上記下限は、0.1モルがより好ましい。

#### 【0032】

本発明の化成処理剤における上記可溶性樹脂の含有量は、固形分で下限5ppm、上限5000ppmの範囲内であることが好ましい。5ppm未満であると、

十分な塗膜密着性を有する化成皮膜が得られず好ましくない。5000ppmを超えると、皮膜形成を阻害するおそれがある。上記下限は、10ppmがより好ましく、上記上限は、500ppmがより好ましい。

#### 【0033】

上記可溶性樹脂は、分子量が下限500、上限500000の範囲内であることが好ましい。500未満であると、十分な塗膜密着性を有する化成皮膜が得られず好ましくない。500000を超えると、皮膜形成を阻害するおそれがある。上記下限は、5000がより好ましく、上記上限は、70000がより好ましい。

#### 【0034】

本発明の化成処理剤は、実質的にリン酸イオンを含有しないものである。実質的にリン酸イオンを含まないとは、リン酸イオンが化成処理剤中の成分として作用する程含まれていないことを意味し、本発明において使用する化成処理剤は、実質的にリン酸イオンを含まないことから、環境負荷の原因となるリンを実質的に使用することがなく、リン酸亜鉛処理剤を使用する場合に発生するリン酸鉄、リン酸亜鉛等のようなスラッジの発生を抑制することができる。

#### 【0035】

上記化成処理剤は、pHが下限2.0、上限6.5での範囲内であることが好ましい。2.0未満であると、エッチング過剰となり十分な皮膜形成ができなくなる。6.5を超えると、エッチングが不十分となり良好な皮膜が得られない。上記下限は、3.5がより好ましく、上記上限は、5.5がより好ましい。上記化成処理剤のpHを調整するために、硝酸、硫酸等の酸性化合物、及び、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の塩基性化合物を使用することができる。

#### 【0036】

本発明の化成処理剤は、上記成分の他に必要に応じて、任意の成分を併用するものであってもよい。使用することができる成分としては、亜鉛、マグネシウム、シリカ等を挙げることができる。

#### 【0037】

上記化成処理剤による金属の表面処理は、特に限定されるものではなく、通常の処理条件によって化成処理剤と金属表面とを接触させることによって行うことができる。上記化成処理における処理温度は、下限20℃、上限70℃の範囲内であることが好ましい。上記下限は30℃であることがより好ましく、上記上限は50℃であることがより好ましい。上記化成処理における化成時間は、下限5秒、上限1200秒の範囲内であることが好ましい。上記下限は30秒がより好ましく、上記上限は120秒がより好ましい。化成処理方法としては特に限定されず、例えば、浸漬法、スプレー法、ロールコート法等を挙げることができる。

#### 【0038】

本発明の化成処理剤により処理される金属基材は、鉄系基材、アルミニウム系基材、及び、亜鉛系基材等を挙げることができる。鉄、アルミニウム、及び、亜鉛系基材とは、基材が鉄及び／又はその合金からなる鉄系基材、基材がアルミニウム及び／又はその合金からなるアルミニウム基材、基材が亜鉛及び／又はその合金からなる亜鉛系基材を意味する。本発明の化成処理剤は、鉄系基材、アルミニウム系基材、及び、亜鉛系基材のうちの複数の金属基材からなる被塗物の化成処理に対しても使用することができる。

#### 【0039】

本発明の化成処理剤は、通常のジルコニウム含有化成処理剤においては、十分な塗膜密着性を得ることが困難である鉄系基材に対しても、十分な塗膜密着性を付与することができる点で好ましく、このため、特に少なくとも一部に鉄系基材を含む被処理物の処理にも使用することができる点で優れた性質を有するものである。

#### 【0040】

上記鉄系基材としては特に限定されず、例えば、冷延鋼板、熱延鋼板等を挙げることができる。上記アルミニウム系基材としては特に限定されず、例えば、5000番系アルミニウム合金、6000番系アルミニウム合金等を挙げることができる。上記亜鉛系基材としては特に限定されず、例えば、亜鉛めっき鋼板、亜鉛-ニッケルめっき鋼板、亜鉛-鉄めっき鋼板、亜鉛-クロムめっき鋼板、亜鉛-アルミニウムめっき鋼板、亜鉛-チタンめっき鋼板、亜鉛-マグネシウムめっき

鋼板、亜鉛-マンガンめっき鋼板等の亜鉛系の電気めっき、熔融めっき、蒸着めっき鋼板等の亜鉛又は亜鉛系合金めっき鋼板等を挙げることができる。上記化成処理剤を用いて、鉄、アルミニウム及び亜鉛系基材を同時に化成処理することができる。

#### 【0041】

本発明の化成処理剤により得られる化成処理皮膜は、皮膜量がジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種から換算して下限  $1 \text{ mg/m}^2$ 、上限  $200 \text{ mg/m}^2$  の範囲内であることが好ましい。 $1 \text{ mg/m}^2$  未満であると、均一な化成処理皮膜が得られず好ましくない。 $200 \text{ mg/m}^2$  を超えると、それ以上の効果は得られず、経済的に不利である。上記下限は、 $10 \text{ mg/m}^2$  がより好ましく、上記上限は、 $100 \text{ mg/m}^2$  がより好ましい。

#### 【0042】

上記金属基材の表面は、上記化成処理剤によって化成処理される前に脱脂処理、脱脂後水洗処理を行い、化成処理後に化成後水洗処理を行うことが好ましい。

#### 【0043】

上記脱脂処理は、基材表面に付着している油分や汚れを除去するために行われるものであり、無リン・無窒素脱脂洗浄液等の脱脂剤により、通常  $30 \sim 55 \text{ }^\circ\text{C}$  において数分間程度の浸漬処理がなされる。所望により、脱脂処理の前に、予備脱脂処理を行うことも可能である。

#### 【0044】

上記脱脂後水洗処理は、脱脂処理後の脱脂剤を水洗するために、大量の水洗水によって1回又はそれ以上スプレー処理を行うことにより行われるものである。

#### 【0045】

上記化成後水洗処理は、その後の各種塗装後の密着性、耐食性等に悪影響を及ぼさないようにするために、1回又はそれ以上により行われるものである。この場合、最終の水洗は、純水で行われることが適当である。この化成後水洗処理においては、スプレー水洗又は浸漬水洗のどちらでもよく、これらの方法を組み合わせて水洗することもできる。

上記化成後水洗処理の後、公知の方法に従って、必要に応じて乾燥され、その後、各種塗装を行うことができる。

また、本発明の化成処理剤を使用する化成処理は、従来より実用化されているリン酸亜鉛系化成処理剤を用いて処理する方法において、必要となっている表面調整処理を行わなくてもよいため、より少ない工程で金属基材の化成処理を行うことが可能となる。

#### 【0046】

本発明は、上記化成処理剤によって形成される化成皮膜を有する表面処理金属でもある。本発明の表面処理金属は、更にカチオン電着塗装、粉体塗装等の塗装を上記化成皮膜上に形成した際に、塗膜と金属との密着性に優れるものである。本発明の表面処理金属に対して行うことができる塗装としては特に限定されず、カチオン電着塗装、粉体塗装等を挙げることができる。なかでも、鉄、亜鉛、アルミニウム等のすべての金属に対して良好な処置を施すことができることから、少なくとも一部が鉄系基材からなる被処理物のカチオン電着塗装の前処理として好適に使用することができる。上記カチオン電着塗装としては特に限定されず、アミノ化エポキシ樹脂、アミノ化アクリル樹脂、スルホニウム化エポキシ樹脂等からなる従来公知のカチオン電着塗料を塗布することができる。

#### 【0047】

本発明の化成処理剤は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種を化成皮膜形成成分として含有し、更に、特定の構造を有する可溶性樹脂を含有することで、従来ジルコニウム含有化成処理剤での前処理が不適であった鉄系基材に対しても塗膜密着性に優れた化成処理皮膜を形成することができる。

#### 【0048】

本発明で使用する化成処理剤は、リン酸イオンを含まないため、環境に対する負荷が少なく、スラッジも発生しない。更に、本発明の化成処理剤を使用する化成処理は、表面調整工程を必要としないため、より少ない工程で金属基材の化成処理を行うことが可能である。

#### 【0049】



**【実施例】**

以下に実施例を挙げて、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

**【0050】**

## 実施例 1

市販の冷間圧延鋼板（SPCC-SD、日本テストパネル社製、70mm×150mm×0.8mm）を基材として、下記の条件で塗装前処理を施した。

## (1) 塗装前処理

脱脂処理：2質量%「サーフクリーナー53」（日本ペイント社製脱脂剤）で40℃、2分間浸漬処理した。

脱脂後水洗処理：水道水で30秒間スプレー処理した。

化成処理：ジルコニウムフッ化水素酸、樹脂としてPVAM-0595B（ポリビニルアミン樹脂：分子量70000：三菱化学株式会社製）を用いて、ジルコニウム濃度100ppm、固形分として樹脂濃度100ppmの化成処理剤を調製した。pHは、水酸化ナトリウムを用いて4に調整した。化成処理剤の温度を40℃に調整し、基材を60秒間浸漬処理した。処理の初期段階における皮膜量は、10mg/m<sup>2</sup>であった。

**【0051】**

化成後水洗処理：水道水で30秒間スプレー処理した。更にイオン交換水で30秒間スプレー処理した。

乾燥処理：水洗処理後の冷延鋼板を電気乾燥炉において、80℃で5分間乾燥した。なお、皮膜量は、「XRF1700」（島津製作所製蛍光X線分析装置）を用いて、ジルコニウムの付着量として分析した。

**【0052】**

## (2) 塗装

化成処理剤1L当たり1m<sup>2</sup>の冷間圧延鋼板を処理した後に、「パワーニクス110」（日本ペイント社製カチオン電着塗料）を用いて乾燥膜厚20μmになるように電着塗装し、水洗後、170℃で20分間加熱して焼き付け、試験板を作成した。

## 【0053】

評価試験

〈スラッジ観察〉

化成処理剤 1 L 当たり  $1 \text{ m}^2$  の冷間圧延鋼板を処理した後、化成処理剤中の濁りを目視観察した。

○：濁りなし

×：濁りあり

## 【0054】

〈二次密着性試験 (SDT)〉

得られた試験板に、素地まで達する縦平行カットを 2 本入れた後、5% NaCl 水溶液中において  $50^\circ\text{C}$  で 480 時間浸漬した。その後、カット部をテープ剥離し、塗料の剥離を観察した。

◎：剥離なし

○：若干剥離

×：剥離幅 3 mm 以上

評価結果は、表 1 に示す。

## 【0055】

## 実施例 2

可溶性樹脂として、PAA-01 (ポリアリルアミン樹脂：分子量 1000：日東紡株式会社製) を用いて樹脂濃度を 500 ppm に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして試験板を作製した。

## 【0056】

## 実施例 3

可溶性樹脂として、PAA-10C (ポリアリルアミン樹脂：分子量 15000：日東紡株式会社製) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして試験板を作製した。

## 【0057】

## 実施例 4

可溶性樹脂として、PAA-H-10C (ポリアリルアミン樹脂：分子量 600

00：日東紡株式会社製)を用いて樹脂濃度を50ppmに変更したこと以外は、実施例1と同様にして試験板を作製した。

【0058】

実施例5

可溶性樹脂として、PAA-D11-HC1 (ポリアリルアミン共重合体：分子量70000：日東紡株式会社製)を用いて樹脂濃度を50ppmに変更したこと以外は、実施例1と同様にして試験板を作製した。

【0059】

実施例6

可溶性樹脂として、PAA-H-10Cを用いて樹脂濃度を5ppmに変更したこと以外は、実施例1と同様にして試験板を作製した。

【0060】

実施例7

ジルコニウム濃度を500ppmに、可溶性樹脂として、PAA-01を用いて樹脂濃度を5000ppmに変更したこと以外は、実施例1と同様にして試験板を作製した。

【0061】

実施例8

金属基材を、亜鉛系めっき鋼板 (GA鋼板、日本テストパネル社製、70mm×180mm×0.8mm) に変更したこと以外は、実施例1と同様にして試験板を作製した。

【0062】

実施例9

金属基材を、5000系アルミニウム (日本テストパネル社製、70mm×180mm×0.8mm) に変更したこと以外は、実施例1と同様にして試験板を作製した。

【0063】

比較例1

可溶性樹脂を配合しなかったこと以外は、実施例1と同様にして試験板を作製し

た。

【0064】

比較例 2

ジルコンフッ化水素酸を配合しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして試験板を作製した。

【0065】

比較例 3

脱脂後水洗処理の後に、サーフファイン 5N-8M (日本ペイント社製) を用いて室温で 30 秒間表面調整を行い、サーフダイン SD-6350 (日本ペイント社製リン酸亜鉛系化成処理剤) を用いて 35℃ で 2 分間浸漬処理を行うことで化成処理を施したこと以外は実施例 1 と同様にして試験板を得た。

【0066】

【表 1】

|     | 基材 | ジルコニウム濃度(化成処理剤中、ppm) | 樹脂      | 樹脂濃度(化成処理剤中、ppm) | ジルコニウム量(化成皮膜中、mg/m <sup>2</sup> ) | スラッジ | SDT |   |
|-----|----|----------------------|---------|------------------|-----------------------------------|------|-----|---|
| 実施例 | 1  | SPC鋼板                | 100     | PVAM-0595B       | 100                               | 15   | ○   | ○ |
|     | 2  | SPC鋼板                | 100     | PAA-01           | 500                               | 10   | ○   | ○ |
|     | 3  | SPC鋼板                | 100     | PAA-10C          | 100                               | 12   | ○   | ◎ |
|     | 4  | SPC鋼板                | 100     | PAA-H-10C        | 50                                | 9    | ○   | ◎ |
|     | 5  | SPC鋼板                | 100     | PAA-D11-HCl      | 50                                | 10   | ○   | ◎ |
|     | 6  | SPC鋼板                | 100     | PAA-H-10C        | 5                                 | 23   | ○   | ○ |
|     | 7  | SPC鋼板                | 500     | PAA-01           | 5000                              | 18   | ○   | ○ |
|     | 8  | GA鋼板                 | 100     | PVAM-0595B       | 100                               | 15   | ○   | ○ |
|     | 9  | 5000系アルミニウム          | 100     | PVAM-0595B       | 100                               | 15   | ○   | ○ |
| 比較例 | 1  | SPC鋼板                | 100     | -                | -                                 | 10   | ○   | × |
|     | 2  | SPC鋼板                | -       | PVAM-0595B       | 100                               | 0    | ○   | × |
|     | 3  | SPC鋼板                | リン酸亜鉛処理 |                  |                                   |      |     | × |

【0067】

表 1 より本発明の化成処理剤中にスラッジは発生しないことが示された。更に、本発明の化成処理剤は、すべての金属基材において、良好な塗膜密着性を有する化成皮膜を形成することが示された。一方、比較例においては、スラッジの発生を抑え、かつ、カチオン電着塗膜との密着性にも優れる化成皮膜を得ることはで

きなかった。

【0068】

【発明の効果】

本発明の化成処理剤は、クロム、バナジウム等の有害な重金属化合物やリン酸塩化合物を使用しないものであるため、環境に対する負荷が少なく、スラッジの発生も見られない。また、鉄系基材、アルミニウム系基材及び亜鉛系基材のすべての素材に対して良好な処理を行うことができ、皮膜としての安定性及び塗膜密着性に優れた化成皮膜を形成することができる。また、自動車車体や部品等のように、鉄系基材、アルミニウム系基材、及び、亜鉛基材等の複数の基材からなる被処理物に対して表面処理を行うことができる点でも優れている。

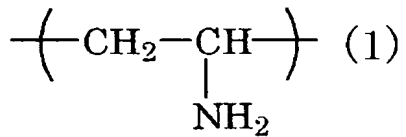
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 環境への負荷が少なく、かつ、鉄、亜鉛、アルミニウム等のすべての金属に対して良好な化成処理を行うことができる化成処理剤及び金属基材を提供する。

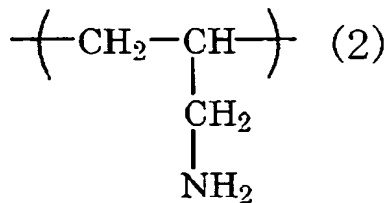
【解決手段】 ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種、フッ素、並びに、可溶性樹脂からなる化成処理剤であって、上記可溶性樹脂は、少なくとも一部に下記式(1)；

【化1】



及び/又は下記式(2)；

【化2】



で表される構成単位を有し、リン酸イオンを実質的に含有しないことを特徴とする化成処理剤。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

|         |                |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2002-372769 |
| 受付番号    | 50201952879    |
| 書類名     | 特許願            |
| 担当官     | 第四担当上席 0093    |
| 作成日     | 平成14年12月25日    |

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年12月24日

次頁無

特願 2002-372769

出願人履歴情報

識別番号

[000230054]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1990年 8月 6日  
新規登録

住 所  
氏 名

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号  
日本ペイント株式会社